

ref①

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-165037

(43)Date of publication of application : 16.06.2000

(51)Int.Cl.

H05K 3/38

G25D 3/56

G25D 7/00

G25D 11/38

H05K 1/09

(21)Application number : 10-340616

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1998

(72)Inventor : FUJIWARA KAZUHISA
TAN HIROSHI
FUJII MITSUO
TSUSHIMA MASANOBU

(54) COPPER FOIL SUPERIOR IN CHEMICAL RESISTANCE AND HEAT RESISTANCE FOR PRINTED WIRING BOARD AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To avoid peeling off a Cu foil from a printed wiring board if this board is exposed long in a high temp. atmosphere by providing a rust preventive layer composed of Cu, Zn, Pb, As and Ni on a surface of the Cu foil to be adhered to a wiring board.

SOLUTION: The Cu foil 1 for printed wirings has a rust preventive layer 2 at a surface to be adhered to a printed wiring base and a chromate rust preventive layer 3. The Cu foil 1 may use the known one without restriction and e.g. a rolled Cu foil or electrolytic Cu foil. The adhesive surface of the foil to a printed wiring board may be a rough or glossy surface of the electrolytic Cu foil. The rust preventive layer 2 contains Cu, Zn, Pb, As and Ni, the Zn content of the entire layer 2 is 1-30 mg/m² per unit Cu foil area, pref., 10-22 mg/m².



長2000-0047784

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
H05K 3/10

(11) 공개번호 특2000-0047784
(43) 공개일자 2000년07월25일

(21) 출원번호	10-1999-0053484
(22) 출원일자	1999년 11월 29일
(30) 우선권주장	98-340616 1998년 11월 30일 일본(JP)
(71) 출원인	미쓰이 긴조꾸 고교 가부시키키가이샤 미야무라 신타이 일본 도쿄도 시나가와쵸 오사키 1쵸메 11방 1고
(72) 발명자	후지와라가즈히사 일본국사이타마켄오미야시오아자사시오기3480-6 단히로시 일본국사이타마켄아게오시니시키쵸34-3미하라코프타운디-403 후지이미쓰오 일본국사이타마켄아게오시오아자아게오시모831-6 쓰시마마사노부 일본국도쿄도메구로구나카메구로2쵸메8-7
(74) 대리인	김원호, 송만호

심사청구 : 없음

(54) 우수한 내약품성 및 내열성을 가지는 인쇄배선기판용 등박 및 그 제조방법

ॐ५

본 발명은 동박, 동박표면-여기서 동박표면은 인쇄배선기판을 기판과 적층됨-에 형성되며 동, 아연, 주석, 및 니켈을 포함하는 합금층(A), 및 합금층(A)의 표면에 형성되는 크로메이트층을 포함하는 인쇄배선기판을 제공한다. 본 발명의 인쇄배선기판용 동박은, 장기간 보존된 동박을 사용하여 인쇄배선기판을 제조되더라도 동박과 기판 사이의 계면의 화학적 용에 의해 매우 적게 부식되며; 적절한 적층단의 형성에 있어서 동박이 아크릴수지용 바니시와 같은 유기산 함유 바니시와 접촉하더라도 충분한 접합강도를 가지는 것을 특징으로 한다. 동박을 사용하여 제조된 인쇄배선기판이 자동차의 엔진실과 같은 고온 환경하에 장시간 배치되더라도 동회로와 기판 사이의 계면의 용해에 기인하는 동회로의 불리스터 현상이 일어나지 않는다.

대포도

51

색인어

인쇄배선기판, 물방, 아연, 주석, 니켈, 합금층, 크로메이트층, 실란 커플링제층

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 인쇄배선기판을 동박의 바람직한 실시형태의 개략적 단면도이다.

본 2차 편찬행에 따른 인쇄배선기판용 통박의 다른 바람직한 실시형태의 개략적 단면도이다.

발명의 상세한 설명

발행의 목적

반영이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내약점성 및 내열성이 우수한 인쇄배선기판용 동박(銅箔) 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

보다 상세하게는, 장기보존된 동박을 사용하여 인쇄배선기판을 제조할 경우에도, 동박과 배선기판과의 접착 계면이 염화제2동(cupric chloride) 수용액 또는 과황산암모늄(ammonium persulfate) 수용액 등의 화학물에 의해 침식(浸蝕)되지 않는 동박에 관한 것이다. 본 발명의 동박은 예를 들면 아크릴산 등의 유기산 함유 바니시(vernish)로 만들어진 배선기판에 대해 충분한 접합강도를 가질 뿐 아니라, 상기 동박을 사용하여 제조된 인쇄배선기판이 예를 들면 자동차의 엔진실에서 장기간에 걸쳐 고온에 노출되더라도 회로패턴과 기판 사이의 접합강도가 열화(劣化)되지 않고, 따라서 기판으로부터 회로기판의 블리스터(blistering)가 일어나지 않는다.

인쇄배선기판은 에폭시수지 등의 절연성 수지로 만들어지는 기판 및 소망의 패턴을 가지도록 에칭된 동박으로 이루어지고, 예를 들면 선택적 방법(subtractive process)으로 제조될 수 있다. 동박의 선택적 방법에서는 두 개의 동박을 프리프레그(prepreg)의 양면 상에 핫프레스(hot pressing)에 의해 적층하여 경화된 프리프레그를 기판으로서 가지는 동접합 적층판(copper-clad laminate)을 형성한다. 상기 동접합 적층판에 홈을 형성하고, 기판의 양면 상의 동박을 전기적으로 도금시키기 위해 무전해도금에 있어서 전기도금을 실시한다. 상기 동박 표면은 포토레지스트로 코팅되고, 다음에 소망의 레지스트 패턴을 만들기 위해 자외선에 노출된다. 계속하여, 상기 동박을 산 또는 알칼리 식각제(etchant)로 에칭함으로써 소망의 배선패턴을 형성한다. 인쇄회로기판을 얻기 위해서 배선패턴을 구비한 인쇄배선기판 상에 전자장치 및/또는 소자 등이 장착된다.

상기 기판과 동박 사이의 접합강도를 높이기 위해서, 인쇄배선기판을 동박 표면은 예를 들면 결절성 동피복물(nodular copper deposit)(미세한 송이형 피복물) 또는 수염형(whiskery) 동피복물과 같은 미립자 동피복물이 동박표면에 형성되는 접합강화처리(소위 '버닝플레이팅(burning plating)' 처리)와 같은 다양한 화학적 또는 전기화학적 기법으로 동상 처리된다. 또한, 에칭공정에서 산성 에칭액 또는 알칼리성 에칭액에 의한 침식으로 인하여 동(銅)배선패턴과 기판간의 접합강도가 저하되는 것을 방지하기 위해 크로메이트(chromate)층이 형성된다. 또한 적층판의 내열성을 향상시키기 위해 동박표면 상에 아연 도금층이 형성되기도 한다.

최근 동박 시장의 글로벌화가 진행됨에 따라 동박의 국가간 무역이 증가하고 있어서 동박은 장기간 다양한 조건하에 보존되기도 한다.

또, 기판의 재료로서, 여러 가지 수지가 사용되었고, 이제까지 널리 사용되어 온 에폭시수지 기판 뿐 아니라 유기산을 함유하는 바니시로 만들어지는 다른 수지가 사용되게 되었다. 예를 들면, 최근에 아크릴수지 대신에 아크릴산을 함유하는 바니시로 합성시킨 섬유상 기재(基材)의 양면에 동박을 연속방식으로 적층하고 상기 바니시를 경화시킴으로써 동접합 적층판이 제조된다. 이 경우에 동박은 경화조건하에서 바니시에 함유된 유기산과 광연적으로 접촉하게 된다.

또한, 때에 따라 인쇄배선기판은 전자부품이 실장될 때 납땜처리와 솔더레지스트 경화와 같은 열이력(熱履歴)을 받을 수 있다. 또한 실용상 인쇄회로기판은 자동차의 엔진실과 같은 고온환경에 장기간 배치되기도 한다.

따라서 내열성 및 내약품성이 우수한 동박이 소망되어 왔다.

그러나, 접합강화처리, 아연의 전기도금, 및 크로메이트 처리가 행해진 종래의 동박 중에는 내열성 및 내약품성이 모두 양호한 동박을 발견할 수 없었다.

예를 들면, 종래에는 아연의 전착량(電着量)이 31~600mg/m², 비소의 전착량이 10~100mg/m²(비소원자 환산), 및 크로메이트 도금량이 1~20mg/m²(크롬 환산)이고, 추가로 실란 커플링제가 형성된 동박이 인쇄배선기판의 제조용으로 사용되어 왔다. 그러나 동접합 적층판의 형성에 있어서 동박이 아크릴산과 같은 유기산을 함유하는 바니시에 접촉하게 되면, 동박과 기판 간의 접합강도가 불충분하다. 또한, 에폭시 수지를 주원료로 하는 기판에 동박이 적층된 경우에도, 에칭 도중 또는 에칭 후에 산성 용액 또는 알칼리성 용액에 접촉함으로써 동박과 기판간의 접합강도가 저하된다.

추가적으로, 아연의 전착량이 1~30mg/m²이고 크로메이트가 1~20mg/m²(크롬 환산)인 다른 동박이 종래에 사용되었다. 그러나 동접합 적층판의 형성에 있어서 동박이 유기산을 함유하는 바니시에 접촉하게 되면, 상기 산이 아연층을 침식한다. 그 결과, 기판과 동박간의 충분한 접합강도가 얻어질 수 없다. 이상 기술한 문제점은 종래의 동박의 약품성이 매우 불량한 것에 기인한다.

또한, 앞에서 기술된 바와 같은 동박이 브롬화 에폭시수지를 주원료로 제조된 기판과 적층되면, 인쇄회로기판이 자동차의 엔진실에 배치되는 경우 장기간 열을 받는 동안 동회로와 기판간의 접합강도가 열화되고, 결국 동박이 기판으로부터 블리스터를 일으킬 수 있다.

내열성이 양호한 동박으로서, 일본국 특허공개공보 제95-231161호에서, 동박 표면에 동-아연-주석 또는 동-아연-니켈의 3원(元) 합금층을 가지며, 또한 합금층 표면에 크로메이트층을 가지는 동박이 제안되어 있다. 그러나 이 공개특허에 기재된 동박에서는 장기간 보존 후의 내산성이 항상 만족스러운 것은 아니다. 이러한 만족스럽지 못한 내산성에 대한 이유는 장기보존되는 동안 아연이 동-아연-주석 또는 동-아연-니켈의 3원 합금층에서 동박으로 지나치게 확산되기 때문으로 추정된다. 동시에 동은 동박으로부터 합금층으로 확산된다. 결과적으로 합금층의 내화학적 약화된다. 또한 전술한 동박이 아크릴산을 함유하는 아크릴수지에 대한 바니시와 같이 유기산을 함유하는 바니시와 접촉하게 되면 기판과 동박간의 계면이 상기 바니시의 경화 전 또는 경화 도중에 산에 의해 침식될 수 있다. 이 때문에 기판과 동박간에 충분한 접합강도를 유지하는 것은 매우 어렵고, 그 결과 얻어지는 인쇄배선기판의 특성도 불충분하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 장기보존된 동박을 사용하여 인쇄배선기판을 제조할 경우에도, 동회로와 기판간의 계면이 염화제2동 수용액과 같은 산성용액 또는 과황산암모늄 수용액과 같은 알칼리용액에 의해 침식되지 않고,

동점합 적층판의 형성에 있어서 아크릴산을 함유하는 아크릴수지에 대한 바니시와 같이 유기산을 함유하는 바니시와 동박이 접촉하게 될 경우에도 동박과 기판간의 계면이 상기 유기산에 의해 거의 열화되지 않으므로, 그것들 사이의 접합강도가 충분하고, 또한

상기 동박을 사용하여 제조된 인쇄회로기판이 예를 들면 자동차의 엔진실에서 장기간에 걸쳐 고온환경에 배치되더라도 동회로와 기판간의 계면이 별로 열화되지 않고, 따라서 기판으로부터 동회로의 플리스터가 일어나지 않는 인쇄배선기판용 동박을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 앞에서 언급한 동박을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따른 인쇄배선기판용 동박은 동박; 상기 동박의 표면에 형성된 등, 아연, 주석 및 니켈로 이루어지는 합금층(A); 및 인쇄배선기판용 기판에 적층시키고자 하는 상기 합금층(A) 표면에 형성된 크로메이트층(2)을 포함한다.

상기 합금층(A)은 동박 표면에 형성된 아연-주석층 및 아연-니켈층을 80~260°C의 온도로 가열함으로써 얻어지는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 동박은 상기 크로메이트층 표면에 실란 커플링제(silane coupling agent)층을 추가로 가질 수도 있다.

이와 같은 본 발명에 따른 인쇄배선기판용 동박은 장기보존 후에도 우수한 내약품성을 가진다.

동점합 적층판의 형성에 있어서, 상기 동박이 아크릴수지에 대한 바니시와 같은 유기산을 함유하는 바니시와 접촉되는 경우에도 기판과 동박간의 접합강도가 충분하다. 또, 등의 적층 및 패터닝 후에 동패턴과 기판 사이의 계면은 우수한 내약품성을 나타낸다. 즉, 상기 동박을 사용함으로써 얻어지는 인쇄배선기판에서의 동(배선)패턴과 기판간 계면의 부식이 거의 일어나지 않으며, 따라서 동패턴과 기판간의 양호한 접합강도가 유지될 수 있다.

본 발명에 따른 인쇄배선기판용 동박은 우수한 내열성을 나타낸다. 이 때문에 본 발명의 동박을 사용하여 제조된 인쇄배선기판이 자동차의 엔진실에 배치되어 장기간 고온에 노출되더라도, 동회로와 기판 사이의 계면이 거의 열화되지 않으며 따라서 기판에 대한 동박의 높은 박리강도가 유지될 수 있다.

이하에서 본 발명에 따른 인쇄배선기판용 동박에 관하여 구체적으로 설명한다.

인쇄배선기판용 동박

도 1은 본 발명에 따른 인쇄배선기판용 동박의 바람직한 실시형태의 개략적 단면도이다.

본 실시형태에서, 인쇄배선기판용 동박은 동박(1); 그 동박(1)의 표면에 형성된 합금층(2); 및 그 합금층(2) 표면에 형성된 크로메이트층(3)을 포함하고, 상기 크로메이트층(3)은 인쇄배선기판용 기판에 접착하도록 되어 있다.

동박(1)으로서는 특별히 제한없이 모든 등급의 동박이 사용된다. 예를 들면 압연동박 또는 전해동박을 사용할 수 있다. 또, 인쇄배선기판용 기재와 동박의 접착면은 전해동박의 거친 면일 수도 있고 또는 광택면일 수도 있다. 동박(1)과 합금층(2) 사이에는 기판과의 접합강도를 높이기 위해 접합강화처리가 제공될 수 있다.

상기 동박(1) 상에 형성된 합금층(2)은 등, 아연, 주석 및 니켈을 포함한다.

상기 합금층(2)에서의 아연의 양은 동박의 단위면적(m^2)당 1~30mg/ m^2 , 바람직하게는 10~22mg/ m^2 범위에 있는 것이 바람직하다. 아연의 양이 1mg/ m^2 미만일 경우, 동점합 적층판의 형성에 있어서 아크릴산과 같은 유기산을 함유하는 바니시와의 접착이 동점합 적층판에서의 동박과 기판간의 접합강도를 불충분하게 만들고, 내열성이 매우 나빠진다. 상기 아연의 양이 30mg/ m^2 를 초과하는 경우, 상기 계면의 내약품성, 특히 내염산성이 충분치 못할 수 있다.

상기 합금층(2)에서의 니켈의 양은 동박의 단위면적당 1~30mg/ m^2 , 바람직하게는 8~20mg/ m^2 범위에 있는 것이 바람직하다. 니켈의 양이 1mg/ m^2 미만일 경우, 동점합 적층판의 형성에 있어서 아크릴산과 같은 유기산을 함유하는 바니시와의 접착이 동박과 기판간의 접합강도를 불충분하게 만들고, 내열성 및 내약품성이 불량하다. 상기 니켈의 양이 30mg/ m^2 를 초과할 경우, 완결리성 에칭 후에 '블랙닝(blackening)' 현상, 즉 Ni의 일부분이 에칭되지 않고 기판 상에 남는 현상이 일어날 수 있다.

상기 합금층(2)에서의 주석의 양은 동박의 단위면적당 1~20mg/ m^2 , 바람직하게는 2~10mg/ m^2 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 주석의 양이 1mg/ m^2 미만이면 내열성이 매우 불량하고, 주석의 양이 20mg/ m^2 를 초과할 경우에는 내약품성이 불충분할 수 있다.

상기 합금층(2) 내의 주석에 대한 아연의 중량비(Zn/Sn)는 20/1~1/20, 바람직하게는 10/2~4/10의 범위에 있는 것이 바람직하다.

상기 합금층(2) 내의 니켈에 대한 아연의 중량부(Zn/Ni)는 30/1~1/30, 바람직하게는 10/8~4/20의 범위에 있는 것이 바람직하다.

상기 합금층(2)은 필수요소로서 등, 아연, 주석 및 니켈의 네가지 금속을 포함하고, 등-아연-주석-니켈의 4원 합금, 또는 이들 4종 금속의 혼합물일 수 있다. 또한 상기 합금층은 등-아연-주석의 3원 합금 및 등-아연-니켈의 3원 합금의 혼합물일 수도 있고, 또는 등-아연-주석의 3원 합금과 아연-니켈의 2원 합금과의 혼합물, 또는 등-아연-니켈의 3원 합금과 아연-주석의 2원 합금과의 혼합물일 수도 있다.

동박표면 상에 형성된 등, 아연, 주석 및 니켈로 이루어지는 합금층(2)을 구비함으로써, 장기간 보존된 동

박을 사용하는 경우에도 등박의 내열성 및 내산성을 모두 유지시킬 수 있다.

상기 합금층(2)은 아연-주석 도금 및 아연-니켈 도금을 행하되 바람직하게는 먼저 아연-주석 도금을 행한 후 아연-니켈 도금을 행하고, 80~260℃, 바람직하게는 130~200℃의 온도로 가열함으로써 형성되는 것이 바람직하다. 가열에 의해 금속의 확산이 다음과 같이 일어나는 것으로 생각된다. 아연 및 주석은 합금층으로부터 등박 및 합금층들 사이로 적절히 확산된다. 주석은 아연-주석 합금층으로부터 아연-니켈 합금층으로 적절히 확산되고 다시 등박으로 확산되며, 등은 등박으로부터 합금층들로 확산된다.

니켈은 아연-주석 합금층에서 아연-주석 합금층 또는 등박 어느 쪽으로도 확산되지 않으므로 얻어진 등-아연-주석-니켈의 합금층(2)은 니켈함량이 많은 적층부를 가진다. 가열공정 중에 니켈은 아연-니켈층을 통해 및/또는 아연-니켈층으로부터, 또는 등박의 장기보존 중에 니켈함량이 많은 부분을 통해 및/또는 니켈함량이 많은 부분으로부터의 아연과 주석의 확산을 제어하므로, 아연-주석을 도금하기 전에 아연-니켈도금을 실시하는 것이 바람직하다.

아연-주석층은 이하의 조건을 사용하여 도금될 수 있다.

피로인산 아연: 12~25g/l

피로인산 제1주석: 1~10g/l

피로인산 칼륨: 50~300g/l

pH: 9~12

액온도: 15~30℃

여기서, 피로인산 제1주석 대신에 주석산 칼륨이 사용될 수도 있다.

아연-내켈층은 이하의 조건을 사용하여 도금될 수 있다.

피로인산 아연: 12~25g/l

황산니켈: 5~50g/l

피로인산 칼륨: 50~300g/l

pH: 8~11

액온도: 15~40℃

여기서, 황산니켈 대신에 염화니켈이 사용될 수도 있다.

등박표면에 형성된 상기 합금층(2)을 구비함으로써, 등박의 내열성 및 내산성이 향상될 수 있다. 이것은 아연과 주석에 대해 등의 확산이 용이하고, 니켈은 등층으로의 확산이 훨씬 어렵기때문으로 생각된다. 아연-주석-니켈의 3원 합금층 형성함으로써 니켈의 존재에 의해 3원 합금과 등박(1) 사이에서 아연 및 주석의 과도한 확산이 제어되고, 그 결과 염산 등의 산에 대한 차단효과(barrier effect)가 확보된다.

본 발명에서는 상기 합금층(2)의 표면에 크로메이트층(3)이 형성된다. 크로메이트층(3)은 크롬금속 환산으로 1~20mg/㎡, 바람직하게는 2~6mg/㎡의 범위로 제공되는 것이 바람직하다.

본 발명에서는 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 크로메이트층(3) 표면에 실란 커플링제층(4)이 추가로 형성되는 것이 바람직하다. 도 2에서, 도 1과 마찬가지로, 도면부호 (1)은 등박, (2)는 합금층, 그리고 (3)은 크로메이트층을 나타낸다.

실란 커플링제로서는 특별한 제한없이 공지된 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, 에폭시알콕시실란, 아미노알콕시실란, 메타크릴옥시알콕시실란, 및 메르캅토알콕시실란이 포함된다. 이와 같은 실란 커플링제는 2종 이상 혼합하여 사용될 수도 있다.

실란 커플링제층은 규소원자 환산으로 0.15~20mg/㎡, 바람직하게는 0.3~2.0mg/㎡의 범위로 제공되는 것이 바람직하다.

이와 같은 실란 커플링제층(4)이 형성되어 있으면 기재와 등박의 접착성이 더욱 향상될 수 있다.

본 발명에서는, 실란 커플링제층 속에 6가 크롬 화합물이 포함되어 있을 수 있다.

이상 설명한 바와 같은 인쇄배선기판용 등박은 기판과의 접합강도가 우수하고, 동접합 적층판의 형성에 있어서 아크릴산 등의 유기산 함유 바니시에 등박이 접촉하더라도 기재로서의 바니시와 등박간의 계면에 유기산에 의한 침식열화가 일어나지 않는다.

본 발명에 따른 인쇄배선기판용 등박은 예를 들면 이하의 방법에 의해 제조될 수 있다.

인쇄배선기판용 등박의 제조방법

본 발명에 따른 인쇄배선기판용 등박의 제조방법은

인쇄배선기판을 기판과 접합시킬 등박의 표면에 합금층을 형성하기 위해 아연, 주석 및 니켈을 포함하는 합금으로 도금하는 단계;

크로메이트 처리를 행하는 단계; 및

상기 등박을 80~280℃의 온도로 가열하는 단계

를 포함한다.

본 발명에서는 앞에서 설명한 바와 같이, 접합시킬 등박의 표면에 미리 접합강화처리를 행할 수 있다. 접

합강화처리는 예를 들면 일본국 특허공개 제95-231181호에 기술된 2단계 도금방법에 의해 행해질 수 있다. 이 방법에서, 접합강화처리는 제1 도금단계에서 미립자를 전착시키고 제2 도금단계에서 결정형(nodular) 등의 탈락을 방지하기 위해 커버층(covering layer)을 형성함으로써 이루어진다. 또한, 접합강화처리는 등박 표면에 수염형(whiskery) 등 피복의 전착에 의해 행해질 수 있다(JP-B-41196(1981) 참조).

우선, 본 발명에서는 이상과 같은 등박에 아연, 주석 및 니켈을 포함하는 합금층이 도금된다.

아연, 주석 및 니켈을 포함하는 용은 예를 들면 상기 등박에 아연-니켈 도금을 행한 후, 아연-주석 도금을 행함으로써 형성된다.

아연-니켈 도금은 통상 이하의 조건하에서 도금된다.

피로인산 아연: 12~25g/l

황산니켈: 5~50g/l

피로인산 칼륨: 50~300g/l

pH: 8~11

액온도: 15~40℃

여기서 황산니켈 대신에 염화니켈을 사용할 수도 있다.

도금시의 전류밀도는 3~10A/dm² 범위인 것이 바람직하다. 전해시간은 1~8초의 범위가 바람직하다.

이와 같은 아연-니켈 도금에 의해 등박표면에 아연-니켈 합금층이 형성된다. 합금층의 조성은 니켈과 아연의 농도비를 변화시킴으로써 제어할 수 있다.

다음에, 아연-니켈 합금층을 가지는 등박표면에 아연-주석 도금을 행한다.

아연-주석은 이하의 조건하에 도금될 수 있다.

피로인산 아연: 12~25g/l

피로인산 제1주석: 1~10g/l

피로인산 칼륨: 50~300g/l

pH: 9~12

액온도: 15~30℃

여기서 피로인산 제1주석 대신에 주석산 칼륨을 사용할 수도 있다.

도금시의 전류밀도는 3~10A/dm²인 것이 바람직하다. 전해시간은 1~8초의 범위가 바람직하다.

아연, 주석 및 니켈을 포함하는 상기 합금층은 상기 등박에 아연-주석 합금을 도금한 후, 아연-니켈 합금을 도금함으로써 형성될 수 있다. 이와 같은 도금에 의해 등박표면에 아연-주석 합금층이 형성되고, 그 아연-주석 합금층 표면에 아연-니켈 합금층이 형성된다. 여기서 사용되는 도금액은 앞에서 기술된 것과 동일하다.

아연, 주석 및 니켈을 포함하는 용은, 전술한 피로인산 아연, 피로인산 제1주석, 황산니켈 및 피로인산 칼륨을 함유하는 도금액을 사용하여 아연-주석-니켈을 도금함으로써 형성될 수 있다. 이 방법에 의하면 등박표면에 아연-주석-니켈의 3원 합금층이 형성된다.

다음에, 본 발명에서 상기 아연, 주석 및 니켈을 포함하는 합금층의 표면에 크로메이트층을 형성한다.

이와 같은 크로메이트 처리는 통상 무수크롬산을 0.2~5g/l의 양으로 포함하고 pH가 8~13의 범위인 도금액을 사용하여 0.1~3A/dm²의 전류밀도에서 행해질 수 있다. 이 때의 처리시간은 1~8초인 것이 바람직하다.

크로메이트 처리를 행한 후, 필요에 따라 실란커플링제 처리를 행할 수 있다.

실란 커플링제로서는, 특별한 제한없이 종래의 실란 커플링제가 사용될 수 있다. 그 예로는 에폭시알콕시실란, 아미노알콕시실란, 메타크릴옥시알콕시실란, 및 메르캅토알콕시실란이 포함된다. 이와 같은 실란 커플링제는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

이와 같은 실란 커플링제는 통상 물 및/또는 유기용매에 용해하여 사용된다. 이 때 실란 커플링제의 농도는 0.01~30g/l, 바람직하게는 0.1~10g/l의 범위인 것이 바람직하다. 실란 커플링제의 농도가 0.01g/l보다 적으면 등박과 기판간의 접합강도가 불충분할 수 있다. 실란 커플링제의 농도가 30g/l보다 많으면 등박표면에 실란 커플링제의 분해물로 생각되는 얼룩(stain)이 생길 수 있다.

실란 커플링제 처리는 이와 같은 실란 커플링제 용액을 0~40℃, 바람직하게는 5~30℃의 온도에서 도포함으로써 이루어진다. 온도가 0℃ 이하이면 실란 커플링제 용액이 때로는 동결된다. 온도가 40℃ 이상이면 등박표면에 실란 커플링제의 분해물로 생각되는 얼룩이 생길 수 있다.

크로메이트 처리를 행하고, 필요에 따라 실란커플링 처리를 행한 후, 등박의 표면 온도가 80~260℃, 바람직하게는 130~200℃의 범위에서 가열처리를 행한다. 가열처리에 의해 아연 및 주석이 앞에서 형성된 적어도 하나의 합금층에서 다른 합금층 및 등박으로 확산되어 등박으로부터 합금층으로 등의 확산에 대한 교환을 이루어 등, 아연, 주석, 및 니켈을 포함하는 합금층을 형성한다.

가열처리 온도가 80℃보다 낮으면 불충분한 확산으로 인해 등을 함유하는 합금층이 형성될 수 없다. 또 가

열처리 온도가 260℃보다 높으면 크로메이트층이 파손될 수 있다.

상기 가열처리는 또한 핫프레스링(hot pressing)에 의해 증박을 기판에 적용시킬 때 행해질 수 있다.

상기 가열처리된 아연-주석-니켈 도금층과 몰탈 표면내에서 임 속의 확산을 야기하여 동-아연-주석-니켈의 합금층 형성하거나, 아연-주석 도금층내에서 급속확산되어 동-아연-주석의 3원 합금층 형성하거나, 또는 아연-니켈 도금층내에서 급속확산되어 동-아연-니켈의 3원 합금층 형성할 수 있다.

동접합 적층판(copper-clad laminate)

[illegible]

상기 동점합 적층판은 배치(batch)식 또는 연속식으로 제조될 수 있다. 배치식 제조의 실시형태에서는 동점합 프리프레그가 통상 170℃의 온도에서 20kg/cm²의 압력하에 1시간 유지함으로써 동점합 적층판이 제조된다. 연속식 제조의 경우는 비니시로 함침된 유리섬유를 한쌍의 적층롤을 사용하여 두 개의 통박에 연속적으로 적층하되, 유리섬유가 제1 통박과 제2 통박 사이에 샌드위치되는 방식으로 적층된다. 다음에 유리섬유는 추가의 압력을 가하지 않고 180℃의 온도를 통과하여 30분간 컨베이어에 의해 이송되어 동점합 적층판이 제조된다(JP-8-2963165 참조).

상기 배치발신 제조에서, 에폭시수지 등이 인쇄배선기판용 프리프레그에 사용된다. 상기 연속식 제조에서 아크릴산을 함유하는 아크릴수지를 바니시와 같은 유기산 함유 바니시 또는 에폭시수지가 기재로서 사용된다.

제조된 양면 동접합 적층판은 종상 드릴 가공에 이어서 기판의 양면에 적층된 등박을 전기적으로 도통시키기 위해 양의 무전해도금 및 전기도금층을 행하고, 다음에 그 표면에 에칭 레지스트 패턴을 형성한다. 그 후, 배선층 사이의 공진이 되면 등박의 부분을 염화제2종 수용액과 같은 산성 에칭액 또는 과산화수소 수용액과 같은 알칼리 에칭액으로 에칭하여 배선패턴을 형성한다.

배선패턴을 형성한 후, 배선표면에 솔더레지스트를 도포·건조시키고, 전자부품을 실장함으로써 양면 인쇄 회로기판이 얻어진다.

[illegible]

실시예

본 발명의 실시예를 참고하여 더욱 기술되며, 본 발명이 이들 실시예에 한정되지 않음을 알아야 한다.

실사예 1

부식방지처리를 행하지 않은 270g/m²의 동박(공칭 두께 약 35μm)을 동 12g/l, 황산 180g/l, 액온도 30℃의 동도금조(銅鍍金槽)를 사용하여, 30A/dm²의 전류밀도로 4초간 전기도금을 행하고, 다음에 동 70g/l, 황산 180g/l, 액온도 48℃의 동도금조를 사용하여 32A/dm²의 전류밀도로 도금을 행하여 접합강화처리를 행한 후, 이하의 처리를 행하였다.

1. 아연-니켈 도금

이하의 조건에서 통박을 아연-니켈 합금으로 도금하였다.

피로인산 아염: 20g/l

황산니켈: 10g/l

피로인산 칼륨: 100g/l

pH: 10

액온도: 30℃

전류밀도: 0.2 A/dm^2

도급시간: 10초

평균인 아연-니켈 도금층에서 아연은 8mg/㎡이었고, 니켈은 15mg/㎡이었다.

2. 아연-주석 도금

상기 통박을 이하의 조건에서 아연-니켈 합금으로 추가 도금하였다.

피로인산 아연: 20g/l

피로인산 제1주석: 10g/l

피로인산 칼륨: 100g/l

pH: 10

액온도: 30℃

전류밀도: $0.2A/dm^2$

도금시간: 10초

형성된 아연-주석 도금층에서 아연은 $7\text{mg}/\text{m}^2$ 이었고, 주석은 $5\text{mg}/\text{m}^2$ 이었다.

3. 크로메이트 처리

상기 아연-주석 도금층을 형성한 후, 동박을 수세하고, 다시 $10\text{g}/\text{l}$ 의 무수크롬산 수용액을 사용하여 $0.2\text{A}/\text{dm}^2$ 의 전류밀도로 10초간 크로메이트 처리를 행하였다.

형성된 크로메이트층은 크롬원자 환산으로 $5\text{mg}/\text{m}^2$ 이었다.

4. 실란 커플링제 처리

에폭시실란 커플링제(신에쓰 실리콘 가부시키가이샤 제품: KBM-403)가 $2\text{g}/\text{l}$ 의 농도로 용해된 용액(액온 20°C)으로 크로메이트층 표면을 처리(코팅)하여 실란 커플링제층을 형성하였다.

형성된 실란 커플링제층은 규소원자 환산으로 $0.8\text{mg}/\text{m}^2$ 이었다.

5. 가열(건조)

실란 커플링제층을 형성한 후, 표면온도 130°C 로 가열처리하였다.

이렇게 하여 단위면적당 중량이 $285\text{mg}/\text{m}^2$ 인 인쇄배선기판용 동박을 얻었다.

다음에, 상기 동박을 유리 에폭시 프리프레그에 온도 165°C , 압력 $20\text{kg}/\text{cm}^2$, 및 접촉시간 1시간의 조건으로 적층하여 동접합 적층판을 제조하였다.

이렇게 하여 제조된 동접합 적층판을 사용하여 내약품성 시험으로서 염산 수용액의 침식에 의한 접착강도의 열화율(HCI 침지 후의 박리손실(peel loss)), 내열성 시험으로서 고온 장시간 처리 후의 접착강도를 평가하였다.

또한, 시료편은 동접합 적층판을 종상의 에칭법에 의해 준비하였다.

내약품성은 폭 0.2mm , 길이 50mm 인 시료편을 사용하고, 내열성은 폭 10mm , 길이 150mm 의 패턴을 가지는 시료편을 사용하여 실시하였다.

염산 침지 후의 박리손실

동박 적층 후의 시료편의 박리강도 $A(\text{kgf}/\text{cm})$, 18% 염산 수용액 중에 25°C 에서 60분간 침지한 후의 접합강도 $B(\text{kgf}/\text{cm})$ 를 박리시험(peel test)에 의해 측정하였다. 접합강도의 저하 정도를 HCI 침지 후의 박리손실 C%로 하여 다음의 식을 사용하여 계산하였다.

$$C = ((A - B) / A) \times 100$$

또한, 동박을 온도 40°C , 상대습도 90%의 분위기에서 3개월간 보관한 후, 전술한 바와 동일한 방식으로 염산 침지 후의 박리손실을 평가하였다.

내열성

시료편을 177°C 의 강제순환식 고온 오븐 내에서 240시간 보존한 후, 박리시험에 의해 박리강도를 평가하였다.

아연 용출물(zinc elution)

동박을 $1\text{mol}/\text{l}$ 의 아크릴산 수용액(20°C)에 30초 침지한 전후의 동박 표면의 아연량을 측정하였다. 아연 용출율을 측정하였다. 측정값으로부터, 아크릴산을 함유하는 아크릴수지에 대한 바니시로 만들어진 기판과 동박 사이의 박리강도의 대체지표로서 아연 용출율(%)을 산출하였다. 아연 용출율이 낮을수록 산 성분을 함유하는 기판과 동박 사이의 박리강도가 높을 수 있음을 나타낸다.

결과가 표 1에 제시된다.

실시에 2

실시에 1에 있어서, 표 1에 나타난 바와 같이 도금된 아연량을 증가시킨 것을 제외하고는 실시에 1의 절차를 반복하고, 실란 커플링제층을 형성한 후, 표면온도 200°C 로 가열처리를 행하였다.

이렇게 하여 단위면적당 중량이 $285\text{g}/\text{m}^2$ 인 인쇄배선기판용 동박을 얻었다.

얻어진 상기 동박을 사용하여 실시에 1에서와 동일한 방법으로 동접합 적층판을 제조하였다. 다음에 얻어진 동접합 적층판을 사용하여 실시에 1에서와 동일하게 시료편을 제조한 후 평가하였다.

그 결과를 표 1에 나타낸다.

비교예 1

실시에 1에 있어서, 아연-니켈 도금층을 형성하지 않고, 열처리 온도를 100°C 로 한 이외에는 실시에 1과 동일하게 하여 인쇄배선기판용 동박을 제조하였다.

얻어진 인쇄배선기판용 동박을 사용하여 동접합 적층판을 제조하고, 실시에 1과 동일하게 인쇄배선기판용 제조하여 평가하였다.

그 결과를 표 1에 나타낸다.

비교예 2

실시에 1에서 사용된 것과 같이 접합강화 처리된 동박을 피로인산 아연을 $20\text{g}/\text{l}$, 피로인산 황산을 $200\text{g}/\text{l}$

의 농도로 포함하고 pH가 10. 액온이 30℃인 도금조를 사용하여 0.2A/dm²의 전류밀도로 7초간 전기도금을 행하여 아연 도금층을 형성하였다.

도금된 아연의 양은 500mg/m²이었다.

계속해서, 실시예 1과 동일한 방법으로 크로메이트 처리를 행한 후, 100℃로 열처리하였다.

상기에서 얻어진 동박을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 동접합 적층판을 제조하고, 그 동접합 적층판을 사용하여 실시예 1과 동일하게 시료편을 제조하여 평가하였다.

그 결과를 표 1에 나타낸다.

비교예 3

부식방지처리를 행하지 않은 270g/m²의 동박(공칭 두께 약 0.035mm)을 동 12g/l, 황산 180g/l, 액온도 30℃의 동도금조를 사용하여, 30A/dm²의 전류밀도로 4초간 전기도금을 행하고, 다음에 동 70g/l, 황산 180g/l, 액온도 48℃의 동도금조를 사용하여 32A/dm²의 전류밀도로 전기도금을 행하여 접합강화처리를 행한 후, 이하의 처리를 행하였다.

1. 아연-주석 도금

이하의 조건에서 상기 동박을 아연-주석 합금으로 도금하였다.

아연: 6g/l

주석: 1g/l

피로인산 칼륨: 100g/l

pH: 10.5

도금조온도: 25℃

전류밀도: 8A/dm²

도금시간: 2초

형성된 아연-주석 도금층에서 아연은 450mg/m²이었고, 주석은 18mg/m²이었다.

2. 크로메이트 처리

상기 아연-주석 도금층을 형성한 후, 동박을 수세하고, 다시 10g/l의 CrO₃를 함유하는 수용액(pH: 12)을 사용하여 1.5A/dm²의 전류밀도로 4초간 도금을 행하였다.

형성된 크로메이트층의 양은 크롬원자 환산으로 5mg/m²이었다.

3. 실란 커플링제 처리

에폭시실란 커플링제(신에쓰 실리콘 가부시키가이샤 제품: KBM-409)가 2g/l의 농도로 용해된 용액(액온 20℃)을 상기 크로메이트층 표면에 코팅하여 실란 커플링제층을 형성하였다.

형성된 실란 커플링제층의 양은 규소원자 환산으로 0.8mg/m²이었다.

실란 커플링제층을 형성한 후, 표면온도 200℃로 열처리하였다.

이렇게 하여 얻어진 인쇄배선기판용 동박을 사용하여 실시예 1과 동일하게 시료편을 제조하고, 평가하였다.

그 결과를 표 1에 나타낸다.

비교예 4

아연-주석 도금층이 형성되지 않은 잘 및 표면온도를 200℃로 변경한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 인쇄배선기판용 동박을 제조하였다.

실시예 1과 동일한 방법으로 상기 동박을 사용하여 동접합 적층판을 제조하였다. 다음에 상기 동접합 적층판을 사용하여 실시예 1과 동일하게 시료편을 제조하고, 평가하였다.

그 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
니켈 (mg/m ²)	15	15	-	-	-	15
아연 (mg/m ²)	15	20	10	500	450	15
주석 (mg/m ²)	5	5	5	-	18	-
크로메이트 (mg/m ²)	5	5	5	5	5	5
실란커플링제(mg/m ²)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

HCl 침지 후의 박리손실 (%)	3	5	15	75	5	5
장기보관된 박의 HCl 침지 후의 박리손실 (%)	3	4	20	80	20	5
열처리 온도 (°C)	130	200	100	100	200	200
열처리 후의 접합강도 (kgf/cm)	0.6	0.7	0.02	0.6	0.8	0.3
아연 용출율 (%)	3.5	3.8	18	13	15	3.7

표 1에서 명백한 바와 같이, 본 발명의 동박은 장기보관 후에도 HCl 침지 후의 박리손실이 매우 낮다. 또한, 아크릴산 수용액에 대한 아연 용출율이 매우 낮고, 열처리 후에도 높은 박리강도를 유지한다.

이상에서 명백한 바와 같이, 본 발명의 동박은 장기보관 후의 염산의 침식에 대한 우수한 내구성을 가진다. 또한 본 발명의 동박은 아크릴산 수용액에 대한 아연 용출율이 낮아서, 아크릴산 등의 유기산 함유 바니시와 접촉되더라도 기판과의 충분한 접합강도를 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명의 동박을 사용하여 제조한 동접합 적층판은 에칭공정에서 산성 에칭용액 또는 알칼리성 에칭용액에 의해 동박과 기판간의 계면이 적게 침식된다. 또한 동접합 적층판을 사용하여 제조된 인쇄회로기판이 자동차의 엔진실에 장기간 배치되어도 동박과 기판간의 접합강도가 우수하므로 등으로 형성된 회로가 거의 부풀어 떨어지지 않는다.

발명의 효과

본 발명에 따른 동박을 사용하여 제조된 인쇄배선기판에서, 동박과 기판간의 계면이 염화제2등 수용액, 아크릴산 용액 등의 산성 용액이나 과황산암모늄 수용액 등의 알칼리용액에 의해 침식되지 않고, 동박과 기판간의 접합강도가 충분하다.

또한, 본 발명에 따른 인쇄배선기판용 동박을 장기간 보존하더라도 기판과의 접합강도가 충분하다.

또한, 이와 같은 본 발명에 따른 동박을 사용하여 제조된 인쇄배선기판이 자동차의 엔진실 등과 같은 장기간에 걸쳐 고온하에 노출되는 환경에 배치되어도 기판과의 접합계면이 열에 의해 별로 열화되지 않으므로 동회로가 기판으로부터 부풀어 떨어지지 않는다.

또한, 본 발명에 따른 인쇄배선기판용 동박은 동접합 적층판의 형성에 있어서 아크릴수지에 대한 바니시와 같은 유기산 함유 바니시에 접촉하게 되더라도 동접합 적층판에서 기판에 대한 우수한 접합강도를 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

동박;

동, 아연, 주석, 및 니켈을 포함하고 상기 동박 표면에 형성되는 합금층(A); 및

상기 합금층(A)의 표면-여기서 표면은 인쇄배선기판용 기판과 적층될-에 형성되는 크로메이트(chromate)층

을 포함하는 인쇄배선기판용 동박.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 합금층(A)이 상기 동박의 표면에 형성된 아연-주석 도금층 및 아연-니켈 도금층을 80~260°C의 온도로 가열함으로써 얻어지는 인쇄배선기판용 동박.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 합금층(A)에서의 도금된 니켈의 양이 1~30mg/m²의 범위인 인쇄배선기판용 동박.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 합금층(A)에서의 도금된 아연의 양이 1~30mg/m²의 범위인 인쇄배선기판용 동박.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 합금층(A)에서의 도금된 주석의 양이 1~20mg/m²의 범위인 인쇄배선기판용 동박.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 크로메이트층에서의 크롬의 양이 $0.1 \sim 20 \text{mg}/\text{m}^2$ 의 범위인 인쇄배선기판용 동박.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 크로메이트층의 표면에 실란 커플링제(silane coupling agent)층을 추가로 가지는 인쇄배선기판용 동박.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 실란 커플링제층에서의 규소의 양이 $0.15 \sim 20 \text{mg}/\text{m}^2$ 의 범위인 인쇄배선기판용 동박.

청구항 9

동박의 표면에 아연-니켈층을 도금하는 단계;

상기 도금층 상에 아연-주석층을 도금하는 단계;

상기 도금층 상에 크롬층을 추가로 전착시키는 단계; 및

상기 동박을 $80 \sim 280^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열하는 단계

를 포함하는 인쇄배선기판용 동박의 제조방법.

청구항 10

동박의 표면에 아연-주석층을 도금하는 단계;

상기 도금층 상에 아연-니켈층을 도금하는 단계;

상기 도금층 상에 크롬층을 추가로 전착시키는 단계; 및

상기 동박을 $80 \sim 260^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열하는 단계

를 포함하는 인쇄배선기판용 동박의 제조방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 크로메이트층을 전착시킨 후, 실란 커플링제를 도포하고, 계속해서 상기 동박을 $80 \sim 260^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열하는 인쇄배선기판용 동박의 제조방법.

도면

도면1



